


**COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT OF METAL AND TREATING METHOD****Publication number:** JP7145486**Publication date:** 1995-06-06**Inventor:** SHIYOON II DOORAN**Applicant:** NIHON PARKERIZING**Classification:****- International:** C23C22/34; C23C22/36; C23C22/80; C23C22/05;  
C23C22/78; (IPC1-7): C23C22/36; C23C22/80**- European:** C23C22/34; C23C22/36; C23C22/36A; C23C22/36D;  
C23C22/36H**Application number:** JP19940178164 19940729**Priority number(s):** US19930100533 19930730**Also published as:** WO9504169 (A1)  
EP0713540 (A1)  
US5449415 (A1)  
US5427632 (A1)  
EP0713540 (A0)

more &gt;&gt;

**Report a data error here****Abstract of JP7145486**

**PURPOSE:** To provide a liquid compsn. with which surface of metal material can be treated without using hexavalent chromium by constituting the liquid compsn. of water, specified component, specified amt. of anion and acid component. **CONSTITUTION:** The water-base compsn. for surface treatment of metals consists of water and the following components. (A) Component comprising  $\geq 0.01$  mol/kg fluorometal acid anions. The anions include F and at least one element selected from Ti, Hf, etc. (B) Component comprising bivalent or quadrivalent cations selected from Co, Mg, etc. (C) Component comprising one kind of anion selected from phosphorus-contg. inorg. oxy-anions by  $\geq 0.015$  mol/kg calculated as phosphorus. (D) Component comprising one kind of compd. selected from  $\geq 0.10\%$  water-soluble org. polymers. (E) Acid component. Thereby, surface of metal material can be treated substantially without using a material which is harmful for environment.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 12

【添付書類】

刊行物 12



177

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145486

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 6 月 6 日

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

C23C 22/36

22/80

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平6-178164

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 29 日

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 3 3

(32) 優先日 1993 年 7 月 30 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 15 番 1 号

(72) 発明者 ショーン イー. ドーラン

アメリカ合衆国, ミシガン 48312, スタ

ーリング ハイ츠, ウェィカ ロード 37

934

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物および処理方法

(57) 【要約】

【目的】 従来のクロメート化成被覆と同等の耐食性を有し、クロメートを含まない金属表面用処理組成物および処理方法の提供。

【構成】 下記成分: (A) F 原子と、Ti, Zr, Hf, Si, B の 1 種以上の原子と、必要により、イオン化性水素原子、および/又は 1 以上の酸素原子とを有するアニオンからなる成分、(B) Co, Mg, Mn, Zn, Ni, Sn, Zr, Fe, Cu の 1 種以上からなる成分、但し、成分 (B) のカチオン数/成分 (A) のアニオン数比 = 1 : 5 以上、(C) P-含有無機オキシアニオンおよび/又はホスホン酸アニオンからなる成分、

(D) 水溶性および水分散性ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の 1 種以上からなる成分、および (E) この組成物の pH を 0.5 ~ 5.0 にするに足る量の酸成分、を含む水性組成物により金属表面上に被覆層を形成する。

(2)

特開平7-145485

2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 水と、下記成分：

(A) 0.010モル/kg以上のフルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、

(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2価又は4価のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上かつ3:1以下である、

(C) リンに換算して0.015モル/kg以上の、リン含有無機オキシアニオンおよびホスホン酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D) 0.10%以上の、水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、但し、この成分(D)の固形分含有量の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の固形分含有量の比が1:2~3:1の範囲内にある、および

(E) 酸成分、を含む、金属表面処理用水性液状組成物。

【請求項2】 前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコン酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、

前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、1:5以上但し、5:2以下であり、

前記成分(C)が、オルソリン酸アニオン、亜リン酸アニオン、次亜リン酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロリン酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、そして前記成分(D)が、エポキシ樹脂、アミノプラスチック樹脂、タンニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノールのポリマー(但し、そのフェノール環にこのポリマーを少なくとも1%の水溶性又は水分散性にするのに十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換されているもの)から選ばれた少なくとも1種からなり、この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0~1.9:1.0の範囲内にある、請求項1に記載の水性液状組成物。

【請求項3】 下記工程：(I) 水と、下記成分：

(A) フルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、

(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2価又は4価のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上かつ3:1以下である、

(C) リン含有無機オキシアニオンおよびホスホン酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D) 水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、および

(E) 酸成分

を含む液状組成物において、前記酸成分(E)の量を、前記液状組成物のpH値を0.5~5.0に調整するのに十分な量とし、この液状組成物を、金属材料表面に、実質的に均一な被覆層を形成するように被覆する工程および(II) 前記工程(I)により、前記金属材料の表面上形成された被覆層を、中間洗浄洗いなしで乾燥する工程、を含む、金属材料の表面を処理する方法。

【請求項4】 前記金属材料が冷間圧延鋼材であり、かつ前記工程(II)により形成された乾燥被覆層の量が5~500mg/m<sup>2</sup>の範囲内にある、請求項3に記載の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属材料の表面を処理して、化成被覆層を形成する酸性水性液状組成物および処理方法に関するものであり、前記化成被覆層は、次の塗装のためのすぐれた基層を形成するものである。本発明は鉄鋼材料、および亜鉛めっき鉄鋼材料、亜鉛材料および50原子%以上の亜鉛を含む亜鉛合金材料、並びにアルミニウム材料および50原子%以上のアルミニウムを含むアルミニウム合金材料を処理するのに好適なものである。この金属材料表面は、鉄を主成分として含む材料からなるものであることが好ましく、また、冷間圧延鋼材からなるものであることが最も好ましい。

【0002】

【従来の技術】 先行技術において本発明と同一の目的を達成するために有用な、きわめて種々の材料が教示されている。しかし、その多くは環境上好ましくない6価のクロムを含むものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、6価のクロ

(3)

特開平 7-145486

3

ム、および他の材料、例えばフェリシアン化物などのように環境に害を与える材料を、実質的に使用することなく、金属材料表面を処理し得る組成物および処理方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】下記に詳しく述べる組成物を、金属材料表面に、十分高い温度で、十分長い時間だけ接触させることにより、特に塗料又はラッカーなどのような有機バインダー含有保護被覆層により従来の被覆処理を施された活性金属材料表面、特に、鉄鋼材料およびその他の鉄含有材料の表面にすぐれた耐食性を付与することができることを見出された。この組成物を、処理されるべき金属材料の表面にほぼ均一な層を形成するように塗布し、次に、これを前記金属材料表面上において、すすぎ洗いを施すことなく、乾燥することが好ましい。

【0005】本発明に係る金属表面処理用水性液体組成物は、水と、下記成分：

(A) 0.010モル/kg以上のフルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2価又は4価のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上但し、3:1以下である、

(C) りんに換算して0.015モル/kg以上の、りん含有無機オキシアニオンおよびりん酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D) 0.10%以上の、水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、但し、この成分(D)の固形分含有量の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の固形分含有量の比が1:2~3:1の範囲内にある、および

(E) 酸成分、を含むものである。

【0006】本発明の水性液状組成物において、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)のアニオンは、さらに(iii)イオン化性水素原子および(iv)酸素原子からなる群から選ばれた少なくとも1員を有している。

【0007】本発明の水性液状組成物は、さらに下記追加成分：

(F) 溶解された酸化剤からなる成分、および

(G) 溶解又は分散され、かつ沈澱に対し安定化された錯化合物からなる成分、但し、この錯化合物は前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の一部分と、金属元素およびメタロイド元素、並びに、これら金属およびメタロイド元素の酸化物、水酸化物、および炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料との反応により得られたものであり、この反応生成物は前記カチオン成分(B)の一部分として溶液中に存在するものとは異なるものである、から選ばれた1種以上を含んでいてもよい。

【0008】本発明の上記水性液状組成物の一実施態様(a)において、前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコン酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、1:5以上但し、5:2以下であり、前記成分(C)が、オルソりん酸アニオン、亜りん酸アニオン、次亜りん酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロりん酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、そして、前記成分(D)が、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂、タンニン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノール(但し、そのフェノール環に十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換され、少なくとも1%の水溶性又は水分散性を有するもの)のポリマーから選ばれた少なくとも1種からなり、この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0~1.9:1.0の範囲内にある、ことが好ましい。

【0009】本発明の水性液状組成物の実施態様(b)において、前記成分(A)がフルオロチタン酸アニオンからなり、前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素のカチオンからなり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が1:3以上、かつ10:7以下であり、前記成分(C)の量が、りに換算して、0.30~0.75モル/kgであり、前記成分(D)が、エポキシ樹脂並びに、一般式： $y-(N-R'-N-R'-アミノメチル)-4-ヒドロキシステレン$ (但し、式中yは、2、3、5又は6の整数を表わし、R'は1~4炭素原子を含むアルキル基を表わし、かつR'は一般式： $H(CH_2O)_nH$ 、式中nは1~7の整数を表わす)で表わされる置換基を表わす)の1種以上のポリマー、およびコポリマーから選ばれた1種以上からなり、前記置換ステレンポリマーは700~70,000の範囲内

(4)

特開平7-145486

5

6

の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)の濃度は4.5~7.5%であり、かつ前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.90:1.0~1.6:1.0の範囲内にあることが好ましい。

【0010】本発明に係る金属表面の処理方法は、下記工程: (I) 水と、下記成分:

(A) フルオロ金属酸アニオンからなる成分、但し、このアニオンの各々は、(i) 4個以上のフッ素原子、および(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、およびホウ素からなる群から選ばれた元素の1個以上の原子を含む、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、銅、ジルコニウム、鉄、およびストロンチウムからなる群から選ばれた2個又は4個のカチオンからなる成分、但し、このカチオン成分(B)の全カチオン数の、前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の全アニオン数に対する比が1:5以上かつ3:1以下である、

(C) リン含有無機オキシアニオンおよびりん酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1種のアニオンからなる成分、

(D) 水溶性有機ポリマー、水分散性有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種からなる成分、および

(E) 酸成分を含む、液状組成物において、前記酸成分(E)の量を、前記液状組成物のpH値を0.5~5.0に調整するのに十分な量とし、この液状組成物を、金属材料表面に、実質的に均一な被覆層を形成するように被覆する工程および(ii) 前記工程(I)により、前記金属材料の表面上形成された被覆層を、中間すゝぎ洗いなしで乾燥する工程、を含むものである。

【0011】本発明の処理方法において、前記液体組成物の前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)のアニオンは、さらに(iii) イオン化性水素原子および(iv) 酸素原子からなる群から選ばれた少なくとも1員を有しているもよい。

【0012】本発明方法において、前記液状組成物がさらに下記追加成分:

(F) 溶解された酸化剤からなる成分、および

(G) 溶解又は分散され、かつ沈殿に対し安定化された錯化合物からなる成分、但し、この錯化合物は前記フルオロ金属酸アニオン成分(A)の一部分と、金属元素およびメタロイド元素、並びに、これら金属およびメタロイド元素の酸化物、水酸化物、および炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の材料との反応により得られたものであり、この反応生成物は前記カチオン成分

(B)の一部分として溶液中に存在するものと異なるものである、から選ばれた1種以上を含んでいてもよ

い。

【0013】本発明の処理方法の一実施態様における前記工程(I)に用いられる液状組成物において、前記成分(A)の濃度が0.010モル/kg以上であり、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が、1:5以上、但し、3:1以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して、0.015モル/kg以上であり、そして前記成分(D)の濃度が0.10%以上であることが好ましい。

【0014】本発明の処理方法における前記工程(I)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(A)が、フルオロチタン酸アニオンおよびフルオロジルコン酸アニオンから選ばれた少なくとも1種からなり、かつ前記成分(A)の濃度が0.020モル/kg以上であり、前記成分(B)の60%以上が、コバルト、ニッケル、マンガンおよびマグネシウムからなる群から選ばれた元素のカチオンであり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数の比が1:3以上かつ5:2以下であり、前記成分(C)が、オルソりん酸アニオン、亜りん酸アニオン、次亜りん酸アニオン、ホスホン酸アニオン、およびピロりん酸アニオンから選ばれた少なくとも1員からなり、かつ、この成分(C)の濃度が、りんに換算し、0.030モル/kg以上であり、そして前記成分(D)が、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂、タンニン、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノール(但し、そのフェノール環に十分な量のアルキルアミノメチル基又は置換アルキルアミノメチル基が置換され、少なくとも1%の水溶性又は水分散性を有するもの)のポリマー、から

選ばれた少なくとも1種からなり、この成分(D)中の有機ポリマー又はポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が1:2~3:1の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度が0.20%以上であることが好ましい。

【0015】本発明の処理方法の前記工程(I)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(A)の濃度が0.026モル/kg以上であり、前記成分(B)が、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素のカチオンからなり、この成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が1:3以上、但し10:7以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して、0.0380モル/kg以上であり、前記成分(D)が、エポキシ樹脂並びに、一般式:  $y-(N-R'-N-R'-\text{アミノメチル})-4-\text{ヒドロキシステレン}$  (但し、 $y$ は、2, 3, 5又は8の整数を表わし、 $R'$ は1~4炭素原子を含むアルキル基を表わし、かつ $R'$ は一般式:  $H(CHOH)_nCH_2-$  (式中、 $n$ は1~7の整数を表わす)で表わされる置換基を表わす)の1種以上のポリマー、およびコポリマーから選ばれた1種以上からな

(5)

特開平 7-145486

7

り、前記置換スチレンポリマーは700~70,000の範囲内の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が、0.75:1.0~1.9:1.0の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度は0.26%以上であることが好ましい。

【0016】本発明の処理方法の前記工程(1)に用いられる液状組成物において、前記成分(A)の濃度が、0.032モル/kg以上であり、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が2:5以上、但し5:4以下であり、前記成分(C)の濃度が、りんに換算して0.045モル/kg以下であり、そして前記成分(D)が、前記一般式:  $\gamma-(N-R'-N-R'-アミノメチル)-4-ヒドロキシ$  スチレン〔但し、式中 $\gamma$ は2, 3, 5, 又は6の整数を表わし、 $R'$ はメチル基を表わし、 $R'$ は一般式:

$(H(CHOH)_n.CH_2-)$ 〔但し、式中 $n$ は4~6の整数を表わす〕で表わされる置換基を表わす〕の1種以上のポリマーおよびポリマーから選ばれた1種以上からなり、前記置換スチレンポリマーは3000~20,000の範囲内の平均分子量を有するものであり、前記成分(D)中の有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)中の固形分含有量に対する比が0.90:1~1.6:1の範囲内にあり、かつ前記成分(D)の濃度が0.35%以上であることが好ましい。

【0017】本発明の処理方法の前記工程(1)に用いられる前記液状組成物において、前記成分(B)中の全カチオン数の、前記成分(A)中の全アニオン数に対する比が2:5以上、但し1:1:1.0以下であり、かつ前記成分(D)中の、前記有機ポリマーおよびポリマー形成性樹脂の固形分含有量の、前記成分(A)の固形分含有量に対する比が、1.07:1~1.47:1の範囲内にすることが好ましい。

【0018】本発明の処理方法において、前記金属材料が冷間圧延鋼材であり、かつ前記工程(II)により形成された乾燥被覆層の量が5~500mg/m<sup>2</sup>の範囲内にすることが好ましい。

【0019】本発明の処理方法は、前記工程(1)および(II)に加えて、(III)前記工程(1)前に、前記金属材料表面を洗浄する工程、および(IV)前記工程(II)の後に、前記処理された金属材料表面を、有機バインダーを含む保護被覆層により被覆する工程を含んでもよい。

【0020】上記の成分は、そのすべてが別々の化学物質から得られるものである必要はない。例えば、フルオロ金属酸アニオンおよびりん含有アニオンは、ともに対応する酸の形で添加されることが好ましく、また、成分(E)用酸のあるもの、一般にはその全部についても

8

同様である。また、本発明組成物の酸性が十分に高く、かつこの組成物と接触する基体が、鉄を生成分として含む場合、成分(B)は、基体から溶出した鉄により構成されてもよく、この液状組成物が最初に基体と接触する場合には、成分(B)は、この液状組成物中に存在していなくてもよい。

【0021】本発明の種々の実施態様は、金属処理に直接用いられる実用組成物、水により希釈して上記実用組成物を調製することができる濃縮物、本発明の組成物により金属を処理する方法、並びに、例えば前記洗浄およびすすぎ洗いなどのように、それ自身既知の追加工程を含む広義の方法を含むものであって、前記広義の方法は、特に有益な次の工程をなす塗装工程、又は同様のオーバーコート工程を含み、このオーバーコート工程は、本発明の族の実施態様に従って処理された金属表面を被覆する有機バインダー含有保護被覆層を形成するものである。本発明の方法により処理された表面を有する製品(物品)もまた、本発明の範囲内に含まれる。

【0022】特許請求の範囲および実施例、又は本願明細書に特別に記載された事項を除き、材料の量、又は反応および/又は使用の条件を示す記載中の数値は、すべて、本発明の範囲を最も広く解するように、それに近似する範囲を含むものと解すべきである。一般に明細書に記載の数値的限定の範囲内で実施することが好ましい。また、特に断りがない限り、「パーセント」、「部」、および「比」の値は、重量に基づくものであり、用語「ポリマー」はオリゴマーを包含するものであり、また本発明に関し、所期の目的を達成するために適当な、又は好ましい材料の群(グループ又はクラス)に関する記載は、当該群のメンバーの適宜の2以上の混合物も、それらと同様に好適なもの、又は好ましいものであることを包含し、化学用語による構成成分の記載は、明細書中に記載された組み合わせのいずれかへの添加のときの成分に関連するものであって、それは、混合されたときの混合物の成分間の化学的相互作用を必ずしも排除するものでなく、イオンの状態にある材料の詳細な記載は全体として、その組成物を、電気的に中性化するために十分な量の反対イオンが存在する場合を包含し、従って、示唆的に記載された対イオンは、イオン状態にあることが明瞭に特定された他の対イオンからできるだけ選択されることが好ましく、また、このような対イオンは、本発明の前記目的を損うように作用する対イオンを除き、自由に選択されてもよい。また、用語「モル」およびその変数は、元素状、イオン状、および、存在する原子の数および種類により規定された化学種、および分子が十分に規定されている化合物に適用されるものである。

【0023】

【作用】種々の理由により、上述のように規定された本発明に係る組成物は、従来技術において、本発明と同様の目的に用いられた組成物に用いられている種々の成分

(5)

特開平7-145486

9

10

を實質的に含まないことが好ましい。特に、本発明の組成物が、本発明方法により、金属材料の表面に直接接触する場合、この組成物に含まれる下記成分、すなわち6価のクロム、フェリシアン化物、フェロシアン化物、硫酸塩および硫酸、モリブデン又はタングステンを含むアニオン、アルカリ金属カチオンおよびアンモニウムカチオン、ピラゾール化合物、砂糖、グルコン酸およびその塩、グリセリン、 $\alpha$ -グルコヘプタン酸およびその塩、並びにミオイノシトールりん酸エステルおよびその塩の各々は、1.0%以下、0.35%以下、0.10%以下、0.08%以下、0.04%以下、0.02%以下、0.01%以下、0.001%以下、又は、0.0002%以下であることが好ましく、この好ましさは、上記数値が小さくなる程増大する。

【0024】さらに、本発明の処理方法において、上述のように、金属材料表面上に塗布された組成物層の乾燥以外の追加工程を含む場合、これらの追加工程において、当該金属材料表面に接触する組成物の6価のクロム含有率は、1.0%以下、0.35%以下、0.10%以下、0.08%以下、0.04%以下、0.02%以下、0.01%以下、0.003%以下、0.001%以下、又は0.0002%以下であることが好ましく、この好ましさは、上記数値が小さくなる程増大する。但し、有機バインダを含む最終保護被覆系、さらに詳しく述べるならば、下塗コートを含む最終保護被覆系は、その成分として6価のクロムを含んでいてもよい。このような保護被覆層中の上記の6価クロムは、一般に有機バインダーにより適切に閉じ込められ、それによって環境に対する悪いインパクトが回避される。

【0025】本発明の一実施態様において、上述のような酸性水性組成物が、金属材料表面に塗布され、この表面上で短時間内に乾燥されることが好ましい。本発明方法を促進するために加熱が用いられる場合、金属材料表面に前記液状組成物を塗布する工程と、この表面上において、前記液状組成物層を乾燥する工程との時間は、25秒以内、15秒以内、9秒以内、7秒以内、4秒以内、3秒以内、1.8秒以内、1.0秒以内、又は0.7秒以内であることが好ましく、この時間は、短かい程好ましい。本発明方法を急速に完了するためには、本発明方法に用いられる酸性水性組成物を、加熱した金属材料表面に塗布することが好ましい。この場合、金属材料表面を清浄化し、熱水によりすすぎ洗った後、本発明の水性組成物により処理する前のきわめて短時間内に、赤外線加熱又はマイクロウェーブ照射加熱、および/又は、伝熱（対流）加熱を施し、それによって塗布された被覆層を、きわめて急速に乾燥する。このような操作において、金属材料表面の最高温度は、30~200℃の範囲内にあることが好ましく、40~90℃の範囲内にあることがより好ましい。

【0026】許容し得る経済的コストにおいて、ゆった

りした時間を用い得る場合、技術的效果において同等であり、かつ満足し得る本発明の他の実施態様においては、本発明の組成物を金属材料表面に塗布し、40℃以下の温度で乾燥させてもよい。この場合、急速乾燥に関しては、具体的利点は全くない。

【0027】本発明に係る処理方法の有効性は、主として、処理された表面の単位面積当りの活性成分の合計乾燥量に依存し、かつ、使用された酸性水性組成物の濃度よりは、むしろ活性成分の特性およびこれらの相互の比率に依存する。よって、被覆されるべき表面が、連続している平坦なシート、又はコイルであり、ロールコートのような精密に制御可能な被覆技法が使用される場合には、直接塗布に、濃縮組成物を、単位面積当り比較的小容量で有効に使用してもよい。他方、被覆装置の種類によつては、ほぼ同量の活性成分を含むより粘稠な被覆液を施すために、酸性水性組成物をより希釈して用いることが上記と同様に有効なことがある。一般的指針として、実用組成物が、この組成物全量に対して、成分

(A)を、0.010モル/kg以上、0.020モル/kg以上、0.026モル/kg以上、又は0.032モル/kg以上の濃度で含むことが好ましく、成分(C)を、りんに換算して、0.015モル/kg以上、0.030モル/kg以上、0.038モル/kg以上、又は0.045モル/kg以上の濃度で含むことが好ましく、かつ、成分(D)を、0.10%以上、0.20%以上、0.26%以上、又は0.35%以上の固形分含有量で含むことが好ましく、上記数値は、その記載順に大きくなる程好ましい。実用組成物の使用に際し、特に本発明の処理方法により、金属材料の表面上に形成された実用組成物の、比較的薄く、かつ均一な皮膜（フィルム）の測定するために、被覆の制御が十分正確に行われるときには、一般に、これらの活性成分を、5~10倍の量で含む実用組成物を使用することが、十分に実用的である。

【0028】本発明により塗布される組成物の量は、合計量（乾燥後）が処理される表面に対し、5~500mg/m<sup>2</sup>になるように設定されることが好ましく、10~400mg/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、50~300mg/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。本発明方法により形成される保護皮膜の合計量を適宜にモニターしてもよく、また、上記のように定義された成分(A)のアニオン中の金属原子の合計重量又は質量を測定することにより制御してもよい。これらの金属原子の量を、当業者に知られている数種の適宜な分析技法のいずれかにより測定してもよい。一般に最も信頼性の高い測定方法は、被覆された基体の所定面積から採取された被覆層を溶解し、得られた溶液中の目標金属の含有量を測定することを含むものである。上記合計量は、成分(A)中の金属の量と、乾燥後に残留している全組成物の合計量との間の既知の関係から算出することができる。

【0029】直接実用組成物として、又はより希釈され

(7)

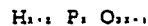
特開平7-145486

11

12

た実用組成物を調製するための活性成分の供給源として、本発明に使用すべき濃縮酸性水性組成物において、上述の成分(A)の濃度は0.15~1.0モル/kgであることが好ましく、0.30~0.75モル/kgであることがより好ましい。

【0030】上記に規定された成分(C)は、組成物中に存在し得る下記無機酸およびその塩のすべてを包含するものとして理解すべきである。次亜りん酸( $H_2PO_2$ )、オルソ亜りん酸( $H_2PO_3$ )、ピロりん酸( $H_4P_2O_7$ )、オルソりん酸( $H_2PO_4$ )、トリポリりん酸( $H_3P_3O_{10}$ )、および一般式:

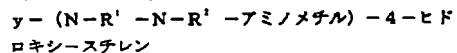


(但し、式中xは3より大きい正の整数を表わす)により表わされるさらに縮合したりん酸。また、成分(C)は、すべてのホスホン酸およびその塩を包含する。濃縮組成物において、全組成物中の成分(C)の濃度は、りんに換算して、0.15~1.0モル/kgであることが好ましく、0.30~0.75モル/kgであることがより好ましい。

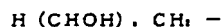
【0031】一般に、成分(C)には、無機りん酸塩、特にオルソりん酸塩、亜りん酸塩、次亜りん酸塩、および/又はピロりん酸塩が好ましく、オルソりん酸塩が特に好ましい。その理由は、これらがより経済的であるからである。ホスホン酸塩も成分(C)に適当なものであり、硬度がきわめて高い水とともに用いるときに有利である。その理由は、ホスホン酸塩が、カルシウムイオンに対し、より有効なキレート剤であるからである。5未漬の原子価を有するりんを含む酸類およびその塩の酸化剤に対する安定性は、他のものよりも低く、従ってこれらは、酸化剤を含む本発明の組成物にはあまり好ましくないものである。

【0032】成分(D)は、好ましくは、エポキシ樹脂、アミノプラスチック(例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、および尿素-ホルムアルデヒド樹脂)、タンニン類、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、および、ビニルフェノールのポリマーであって、そのフェノール環上に、このポリマーを水溶性又は水分散性にするのに十分な量のアルキル-アミノメチル基又は置換アルキル-アミノメチル基を有するもの、などからなる群から選ばれることが好ましい。より好ましくは、成分

(D)は、エポキシ樹脂および/又は式:



(但し、式中、yは、2, 3, 5, 又は6を表わし、 $R^1$ は、1~4炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル基を表わし、そして $R^2$ は、式:



(但し、式中、nは1~7の整数、好ましくは3~5の整数である)の基を表わす)により表わされる1種以上のスチレン化合物のポリマーおよび/又はコポリマーか

ら選ばれ、上記スチレン化合物のポリマーおよびコポリマーから選ばれることが最も好ましい。これらのポリマーの平均分子量は、700~70,000の範囲内にあることが好ましく、3,000~20,000であることがより好ましい。濃縮組成物における成分(D)の濃度は、1.0~10%であることが好ましく、4.5~7.5%であることがより好ましい。

【0033】成分(F)が用いられる場合、成分(F)は、組成物1リットル当りのその酸化当量が、好ましくは、0.5~15%の過酸化水素、より好ましくは1.0~9.0%の過酸化水素を含む組成物の酸化当量に等しくなる濃度で、本発明に係る実用組成物中に含まれることが好ましい。(ここで用いられている用語「酸化当量」とは、酸化剤のグラム数を、この酸化剤のグラム当量で除した値に等しいものである。酸化剤の当量値は、当該酸化剤のグラム分子量を、この酸化剤分子が酸化剤として作用したときに、この酸化剤分子中の、原子数を変える全原子の原子数の変化値により除した値であり、通常、変化する原子数は、過酸化水素における酸素のように、1元素のみである。)

【0034】成分(G)に関し、前記用語「沈澱に対する安定化」とは、この成分(G)を含む組成物が、25℃において、好ましくは100時間、より好ましくは1000時間貯蔵されたとき、明瞭な液相中に、視覚的に検知し得る沈澱又は分離が発生しないことを意味する。成分(G)の原料は、成分(A)の全部、又は一部を含む水性組成物に、金属元素および/又はメタロイド元素、又はそれらの酸化物、水酸化物、および/又は炭酸塩の1種以上を添加することによって調製されたものであってもよい。通常、上記添加と同時に、それに伴う化学反応が発生し、添加された上記元素、酸化物、水酸化物、又は炭酸塩が、可溶性化合物に変換される。この可溶性化合物の生成反応は、組成物を加熱、又は攪拌又は他のかきまぜにより促進することができる。また、可溶性化合物の生成は、組成物中に適当な錯化配位子、例えば過酸化物およびフッ化物を存在させることにより助長される。濃縮組成物が用いられるときには、成分(G)の量は、前記金属元素、メタロイド元素又は、その化学量論的当量の酸化物、水酸化物、又は炭酸塩を、濃縮組成物の極限全量に対し、50/1000以下、20/1000以下、12/1000以下、8/1000以下、5/1000以下、又は4/1000以下の量で、前記濃縮組成物に添加することにより生成した量よりも多くないことが好ましく、この値は、上記の順に小さくなる程より好ましい。別に、成分(G)が濃縮組成物中に用いられたとき、その量は、前記金属又はメタロイド元素又はその化学量論的当量の酸化物、水酸化物、又は炭酸塩が、前記濃縮組成物の極限全量に対して、0.1/1000以上、0.20/1000以上、0.50/1000以上、又は1.0/1000以上の量で前記濃縮組



( 8 )

特開平 7-145488

13

成物に添加することによって生成する量と同量以上であることが好ましく、この値は上記の順に、大きくなる程好ましい。

【0035】本発明に係る実用組成物は、金属加工片に塗布され、その上で適宜な方法により、乾燥されてもよく、この方法は、いずれも当業者に容易に明白なものである。例えば、金属を、液状皮膜（フィルム）により被覆することは、この金属表面を、容器中の液状組成物中に浸漬する方法、その表面上に組成物をスプレーする方法、容器中の液状組成物に浸漬されている下部ローラーと、その上の上部ローラーとの間を、前記金属表面を通過させる方法、その他の方法、およびこれらの方法の複合方法により実施できる。乾燥前に、金属表面上に残留するような液状組成物の過剰分は、乾燥前に、適宜な方法、例えば、重力の影響下における流下排液法、ロール間絞り方法その他のいづれかにより、除去してもよい。乾燥は、熱風乾燥炉、赤外線照射、マイクロウェーブ加熱のような適宜の方法により行われてもよい。

【0036】シート、コイルストックのような偏平な、特に連続偏平な加工片に対しては、各種適宜な配列により配置されたローラーにより塗布を施し、次に別工程において乾燥を施すことが一般に好ましい。液状組成物の塗布の際の温度は、組成物が液状にありいずれの温度であってもよいが、ローラー被覆法による塗布の便利性及び経済性を考慮すれば、一般に室温、例えば 20℃～30℃であることが好ましい。コイルの連続加工の場合、その多くは、迅速工程が好ましく、かつこのような場合、赤外線照射加熱で乾燥し、それにより上述の範囲内の金属ピーク温度を達成することが一般に好ましい。

【0037】他の態様において、特に、基体の形状が、ロール被覆に適していない場合、組成物を基体の表面にスプレーし、基体上で乾燥させてもよく、この操作サイクルを、被覆層の厚さが所望値（一般には  $\text{mg}/\text{m}^2$  の単位で測定される）に達するまで、繰り返してもよい。この種の操作においては、実用組成物の塗布間における金属基体表面の温度が、20～300℃であることが好ましく、30～100℃であることがより好ましく、30～90℃であることがより一層好ましい。

【0038】好ましくは、本発明方法により処理される金属材料表面は、まず汚染物、特に有機汚染物および異種金属粉末、および／又はそれらを含むものを洗浄し清浄化される。このような清浄化は、当業者に知られ、かつ処理すべき金属基体の特定種類に適合した方法により達成される。例えば、亜鉛めっき鋼材表面については、この基体を、従来の加熱したアルカリ性クリーナーで洗浄し、熱水で十分に洗い、絞り、乾燥することが最も好ましい。アルミニウム材については、前述の酸性水性組成物と接触させる前に、処理すべき表面を、まず、従来の加熱したアルカリ性クリーナーと接触させ、次に熱水により十分に洗い、必要により、中性化用酸リンス

14

と接触させることが最も好ましい。

【0039】本発明は、次の工程において、本発明による処理方法により形成された表面上に、塗料、ラッカー、その他のような従来の有機保護被覆を施すことにより、さらに保護されるべき表面を処理するのに特に好適なものである。

【0040】

【実施例】本発明を、下記実施例を、比較例と対比しながらさらに説明する。但し、下記実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

【0041】実施例 1～16, 17a, 17b, 18～20 および比較例 21a, 21b, および 21c

#### 濃縮組成物の調製

濃縮組成物の組成を、表 1 および表 2 に示す。多くの実施例において、成分 (D) として使用された置換ビニルフェノールのポリマーは、米国特許第 4,963,596 号明細書、11 欄 39～52 行の記載に基づいて調製された。その溶液は、30% のポリマー固形分と、残余量の水とを含むものであった。この溶液を、下記において、「アミノメチル置換ポリビニルフェノール」と記す。「R1X95928」は、Phone-Poulenec より市販されているエポキシ樹脂分散液であって、これらの実施例における成分 (D) として、択一的に用いられ、このエポキシ樹脂分散液は、供給者によれば、主として、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルのポリマーの分散液であって、このポリマーは、そのエポキシ基の一部がヒドロキシル基に変換され、かつその分子端が、リン酸エステル化されたものである。濃縮物は、一般に、所望量の水の大半に、酸性成分を添加し、次に、金属および／又は金属塩又は酸化物を添加して溶解するが、マンガン (II) 酸化物が用いられたときには、このマンガン (II) 酸化物は最後に添加し、次に有機皮膜形成剤を溶解し、次にシリカが使用されるときはこれを溶解し、最後に、過酸化水素が使用されるときは、それを溶解することによって調製される。

【0042】表 1 および表 2 中の一部の組成物に含まれる金属錯および鉄は、酸成分と反応して、カチオンを生成し、それは、成分 (B) の一部をなす。またこれらの表に記載されている酸化バナジウムおよびシリカは、フルオチタン酸および／又は過酸化水素の一部と反応し、上記の成分 (G) を生成するものと思われる。例えば、表 1 に示されている濃縮組成物 No. 9 に、酸化バナジウムおよび過酸化水素が添加されるとき、この部分組成物が既にフルオチタン酸およびリン酸を含んでいるが、しかしマンガン (II) 酸化物を含まない場合、この混合物は溶解し、赤味褐色の溶液を形成する。この色は、過酸素配位子を含むある種のバナジウム錯化合物の既知の色である。マンガン (II) 酸化物が添加された後、ガスがはげしく発生する。このガスは酸素であるとと思われる。そして、溶液は緑色になる。この溶液に、た

(9)

特開平7-145486

15

16

と少量でも過酸化水素が添加されると、赤褐色となる。  
【0043】

【表1】  
濃縮組成物の組成

濃縮組成物No. 成分	濃縮組成物中の成分の含有量(重量部)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
脱イオン水	645	646	641	635	646	647	640	638	634	649	646
60% H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 水溶液	81	80	81	80	80	80	80	82	82	81	80
75% H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液	46	46	47	46	46	46	46	47	46	46	46
アミノメチル置換ポリビニルフェノール	204	204	206	204	204	204	204	208	204	204	204
炭酸マグネシウム(MgCO <sub>3</sub> )	20	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
マンガン(II)酸化物(MnO)	-	24	21	-	20	20	20	24.4	24	-	24
炭酸亜鉛(ZnCO <sub>3</sub> )	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
炭酸コバルト(II)(CoCO <sub>3</sub> )	-	-	-	34	4	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub> の40%と化学量論的に等量の塩基性炭酸ジルコニウム	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
金属粉末	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
金属粉末	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
バナジウム(V)酸化物(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-

【0044】

【表2】

濃縮組成物の組成

濃縮組成物No. 成分	濃縮組成物中の成分の含有量(重量部)										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
脱イオン水	641	336	636	646	647	692	701	697	668	457	
60% H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 水溶液	81	84	80	80	80	84	50	80	84	—	
75% H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液	47	46	46	46	46	—	45	46	—	45	
アミノメチル置換ポリビニル フェノール	206	205	204	204	204	204	204	—	—	204	
R1X95928エポキシ樹脂分散液 (Rhône-Poulenc製、固形分40%)	—	—	—	—	—	—	—	153	230	—	
炭酸ニッケル (NiCO <sub>3</sub> )	—	36	—	—	—	—	—	—	—	—	
マンガン (II) 酸化物 (MnO)	21	—	—	20	20	—	—	24	—	—	
炭酸亜鉛 (ZnCO <sub>3</sub> )	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
炭酸コバルト (II) (CoCO <sub>3</sub> )	—	—	34	4	—	—	—	—	—	—	
金属粉末	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	
ZrO <sub>2</sub> の40%と化学量論的に等 量の塩基性炭酸ジルコニウム	—	—	—	—	—	15	—	—	15	—	
シリカ (SiO <sub>2</sub> ) (商標: Cab-O-Sil M-5)	—	—	—	—	—	5	—	—	5	—	
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液	—	293	—	—	—	—	—	—	—	294	

【0045】濃縮物から実用組成物の調製

前記濃縮組成物を、脱イオン水により希釈し、或る場合には、追加成分を添加して、実用組成物を調製した。その詳細を表3に示す。組成物No. 18は、調製直後には、本発明の組成物ではない。何故ならば、それは成分(B)を含んでいないからである。しかし、この組成物

を、冷間圧延鋼材に塗布すると、鋼がはげしく反応溶解し、十分な量の鉄が組成物に溶け込み、本発明の機能を有する実用組成物となる。

【0046】

【表3】

( 10 )

特開平 7-145486

17

18

実施例 No.	実用組成物の組成 (重量部)					
	脱イオン 水	縮 組成物 (*)	30% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 水溶液	75% B <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液	1-ヒドロ キシエチ レン-1,2-ジ ホスホン酸	48% BF <sub>3</sub> 水溶液
1	166	34	-	-	-	-
2	166	34	-	-	-	-
3	166	34	-	-	-	-
4	172	28	-	-	-	-
5	172	28	-	-	-	-
6	172	28	-	-	-	-
7	172	28	-	-	-	-
8	172	28	-	-	-	-
9	172	28	-	-	-	-
10	166	34	10	-	-	-
11	166	34	10	-	-	-
12	166	34	10	-	-	-
13	166	34	-	-	-	-
14	166	34	10	-	-	-
15	166	34	10	-	-	-
16	166	34	10	-	-	-
17a	171	29	8.5	0.77	-	-
17b	171	29	8.5	-	0.85	-
18	171	30	8.8	-	-	-
19	172	28	10	-	-	-
20	170	30	10	1.0	-	-
21a	166	34	-	-	-	-
21b	166	34	-	-	-	0.5
21c	166	34	-	-	-	1.0

【0047】表3において、各実用組成物に用いられた濃縮組成物は、実用組成物と同一の番号(数字)を有するものである。表中の空欄は、当該実用組成物に、記載の成分が含まれていないことを示し、この実用組成物が、処理すべき基材と接触する時にこの実用組成物に他の成分は添加されなかった。組成物21a～21cは比較例である。

【0048】一般プロセス条件およびテスト方法

冷間圧延鋼板を、22g/リットルのPARCO CL 40 EANNER338 (商標、Parker & Amchem Division of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan, USA製)を含む水性洗浄液を用いて、60℃において15秒間スプレー洗浄した。この洗浄の後、この鋼板を熱水によりすすぎ洗いし、絞り、乾燥し、その後下記実施例および比較例の各々について記載された酸性水性組成物によりロール塗布した。この塗布された液層を、赤外線乾燥器中において、金属ピーク温度が約50℃に達するようにしてフラッシュ乾燥した。

【0049】被覆層の単位面積当りの重量は、各サンプルについて、被覆層を塩酸水溶液中に溶解し、得られた溶液中のチタン含有量を、特定元素の定量測定に用いられる誘導結合プラズマ分光法により計測することにより、測定された。

【0050】乾燥後、鋼板を、製造業者の指示に従って、通常の塗料又は塗料系により通常通り被覆した。下記表に記載された塗料系およびその成分を使用した。

塗料系A…High Reflectance White Polyester Paint 408-1-W-249 (商標)、Specialty Coatings社製。

塗料系B…60G Metalux Black Polyester Paint 408-1-K-247 (商標)、Specialty Coatings社製。

塗料系C…80G Newell White Paint 408-1-W-976 (商標)、Specialty Coatings社製。

50 【0051】試験

(11)

特開平7-145486

19

20

T-曲げ試験…ASTM D4145-83法による  
衝撃試験…ASTM D2794-84E1法による  
衝撃力: 140インチャーポンド  
塩水噴霧試験…ASTM B-117-90法による  
168時間  
クリープ値記載

【0052】対比試験 (対比例)  
対比試験用組成物として、BONDERITE 140  
2W (商標、Parker & Amchem Di  
v., Henkel社, Madison Height 10

s, Michigan, USA) を使い、塗布型クロメ  
ート処理を行った。この塗布用組成物を他の実施例と同  
様にして、製造業者の指示通りに調製し、使用した。

【0053】対比例、実施例およびその他の比較例の結  
果を表4および5に示す。本発明による実施例の結果  
は、良好で6価のクロムを含有する対比例よりもすぐれ  
ていた。

【0054】

【表4】

実 施 例 No.	被 覆 量 mg/m <sup>2</sup>	試 験 結 果								
		塗 料 系 A			塗 料 系 B			塗 料 系 C		
		T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト
1	140	9.8	10	1-2	10	10	2-4	10	10	1-2
2	140	9.9	10	1-2	-	-	-	-	-	-
3	140	9.9	10	1-3	-	-	-	-	-	-
4	200	9.8	10	1-2	10	10	2-4	9.9	10	0-1 <sup>1)</sup>
5	180	9.9	10	0-1	9.9	10	2-2	9.9	10	0-1
6	140	9.0	10	0-1	9.9	10	1-2	10	10	0-1
7	140	9.9	10	0-1 <sup>1)</sup>	9.9	10	2-2	10	10	0-1
8	90	9.8	10	0-1	10	10	2-2	10	10	0-1
9	110	9.8	10	0-1 <sup>1)</sup>	10	10	1-1 <sup>1)</sup>	10	10	0-1
10	140	8.4	10	0-1	10	10	2-4	10	10	0-1
11	140	9.9	10	0-1	-	-	-	10	10	0-1
12	140	9.9	10	0-1	-	-	-	-	-	-
13	150	9.0	10	0-1 <sup>1)</sup>	10	10	3-3	10	10	0-1 <sup>1)</sup>
14	200	10	10	0-1 <sup>1)</sup>	10	10	4-5	10	10	0-1 <sup>1)</sup>
15	180	9.9	10	0-1	9.9	10	3-4	9.9	10	1-1
16	140	9.9	10	1-1	9.9	10	4-4	10	10	0-1 <sup>1)</sup>

【0055】

【表5】

(表4の続き)

実施例 No.	被覆量 mg/m <sup>2</sup>	試 験 結 果									
		塗 料 系 A			塗 料 系 B			塗 料 系 C			
		T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	T-曲げ テスト	衝 撃 テスト	塩水噴霧 テスト	
16	140	9.9	10	1-1	9.9	10	4-4	10	10	0-1 <sup>1)</sup>	
17a	150	9.8	10	1-1	10	10	4-5	10	10	1-1	
17b	150	9.8	10	1-1	10	10	8-8	10	10	1-1	
18	150	9.6	10	1-1	10	10	4-4	10	10	0-2	
19	180	9.7	10	3-3	10	10	5-5	10	10	3-3	
20	300	9.7	10	0-1	-	-	-	-	-	-	
比較例	21a	140	10	10	6-12	10	10	12-16	10	10	9-12
	21b	140	10	10	14-14	10	10	不飽	10	10	不飽
	21c	140	9.5	10	16-16	10	10	不飽	10	10	不飽
対比例 1	200	9.9	10	1-1 <sup>1)</sup>	10	10	2-3	10	10	0-1 <sup>1)</sup>	
対比例 2	300	10	10	1-2	10	10	2-4	10	10	1-2	